

**Patent
Matic****PatentMatic**

Welcome

New Patents

Download Form

Patent Numbers

Kind Codes

Links

Conditions of Use

Patent DetailsNumber EP 0035183A2 pages 1 - 9 

Title Use of 2-phenyl-1(2)-propen-1-yl carboxylic acid esters as perfuming agents, their preparation and perfuming compositions containing them.

Pub date 1981-09-09

Inventor Upadek Horst Dr Conrad Jens Dr Bruns Klaus Dr

Applicant Henkel Kgaa (DE)

Also pub. DE3007232A1 EP0035183A3 JP56133211A
as

The 2-phenyl-1(2)-propen-1-ylcarboxylic esters of the general formula where R is alkyl of 1-4 carbon atoms, are prepared by reacting 2-phenyl-1,2-propanediol with an excess of an appropriate carboxylic anhydride and at from about 60 to 125 DEG C in the presence of an acid catalyst.

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 81101199.8

⑤① Int. Cl.³: **C 11 B 9/00**
 // C07C69/00, A61K7/46

⑱ Anmeldetag: 20.02.81

③① Priorität: 27.02.80 DE 3007232

⑦① Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
 -Patentabteilung- Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
 D-4000 Düsseldorf 1 (DE)

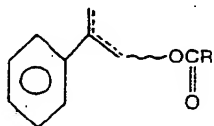
④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.09.81
 Patentblatt 81/36

⑦② Erfinder: Upadek, Horst, Dr., Kempenweg 18 a,
 D-4006 Erkrath 2 (DE)
 Erfinder: Conrad, Jens, Dr., Dürerweg 15, D-4010 Hilden
 (DE)
 Erfinder: Bruns, Klaus, Dr., Notburgaweg 6,
 D-4150 Krefeld-Traar (DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU
 NL SE

⑤④ Verwendung von 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-carbonsäureestern als Riechstoffe, deren Herstellung sowie diese enthaltende Riechstoffkompositionen.

⑤⑦ Verwendung von 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-carbonsäureestern der allgemeinen Formel



EP 0 035 183 A2

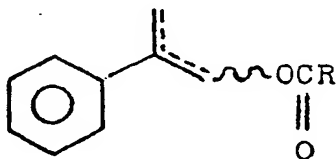
in der R eine Alkylkette mit 1-4 C-Atomen darstellt als Riechstoffe, diese enthaltende Riechstoffkompositionen und Herstellung der Verbindungen durch Umsetzung von 2-Phenyl-1,2-propandiol mit einem Überschuss eines entsprechenden Carbonsäureanhydrids in Gegenwart eines sauren Katalysators bei einer Temperatur von ca. 60 bis 125 °C.

P a t e n t a n m e l d u n g

D 6124 EP

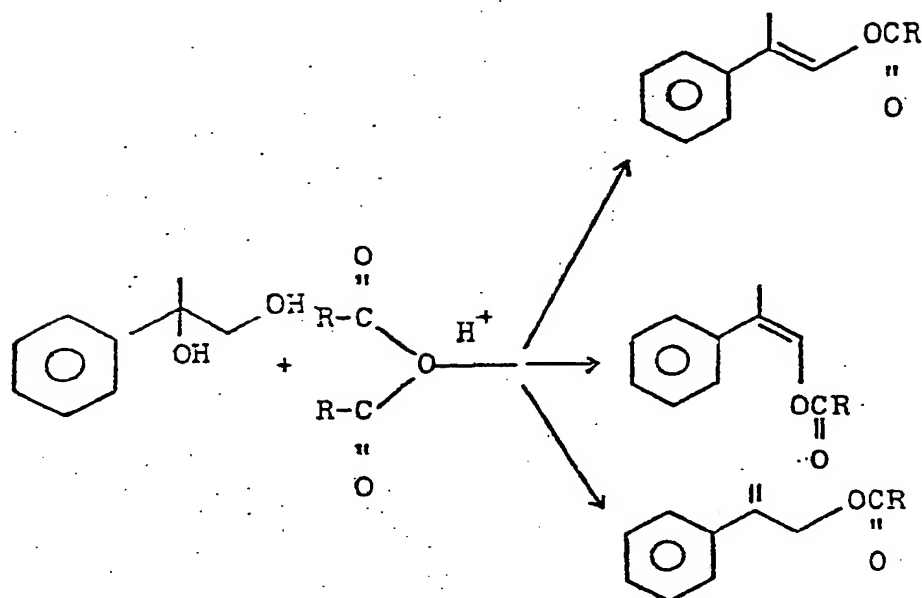
"Verwendung von 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-carbonsäure-
estern als Riechstoffe, deren Herstellung sowie diese
enthaltende Riechstoffkompositionen"

Es wurde gefunden, daß 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-carbon-
5 säureester der allgemeinen Formel



in der R eine Alkylkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
darstellt, in vorteilhafter Weise als Riechstoffe mit
kräftiger, blumiger Geruchsnote verwendet werden können.

- 10 Die Herstellung der erfindungsgemäß als Riechstoffe zu
verwendenden 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-carbonsäureester
erfolgt durch säurekatalysierte Umsetzung von 2-Phenyl-
1,2-propandiol mit überschüssigem Carbonsäureanhydrid
unter Dehydratisierung der tertiären Hydroxylgruppe und
15 gleichzeitiger Veresterung der primären Hydroxylgruppe
gemäß nachfolgendem Reaktionsschema. Das als Ausgangs-
material zur Herstellung der Ester dienende 2-Phenyl-
1,2-propandiol ist technisch leicht und preiswert aus
 α -Methylstyrol zugänglich.



Das auf diese Weise erhaltene Gemisch der drei isomeren Ester entspricht dem erfindungsgemäß zu verwendenden 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-carbonsäureester vorgenannter allgemeiner Formel und kann ohne weitere Auftrennung in
5 die einzelnen Komponenten als Riechstoff verwendet werden.

Zur vollständigen Umsetzung des 2-Phenyl-1,2-propandiol zu den gewünschten Estern sind der Einsatz von etwa 3 Mol Carbonsäureanhydrid pro Mol Diol sowie erhöhte
10 Reaktionstemperaturen von ca. 60 bis 125° C empfehlenswert. Als Katalysatoren sind z. B. Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure oder saure Festbettkatalysatoren geeignet. Das Isomerenverhältnis der gebildeten 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-carbonsäureester schwankt mit Variation
15 der Reaktionsbedingungen, wie z. B. Variation der Anhydridmenge, der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur. Ein wesentlicher Einfluß des Isomerenverhältnisses des 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-carbonsäureesters auf dessen Geruchseigenschaften ist nicht erkennbar.

Besondere Bedeutung kommt dem aus 2-Phenyl-1,2-propandiol und Acetanhydrid erhältlichen 2-Phenyl-1(2)propen-1-yl-acetat mit seiner süß-blumigen, an Flieder, Hyazinthen und reifes Getreide erinnernden Geruchsnote zu. Dieser Ester eignet sich z. B. hervorragend zur Formulierung interessanter Neroli- und Fliederkompositionen.

Das 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-acetat ist als Produkt literaturbekannt und auf den verschiedensten Wegen hergestellt worden, ohne daß seine Verwendungsmöglichkeit und Bedeutung als Riechstoff, beziehungsweise Komponente von Riechstoffkompositionen erkannt worden wäre. So beschreiben A. Wohl und E. Berthold in Ber. 43, 2184 (1910) die Herstellung aus Hydratropaldehyd und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Salzsäure K. v. Auwers in Ann. 413, 280 (1917) die Herstellung aus Hydratropaldehyd und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat. Eine Reihe weiterer Herstellungsverfahren ausgehend von α -Methylstyrol wird in neuerer Zeit beschrieben, z. B. von A. Kasahara, R. Saito und T. Izmi, Bull. Chem. Soc. Jap. 46 (1973), 2610 und in der belgischen Patentschrift 630 862 der Firma General Electric Co.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Riechstoffe erfolgt durch Umsetzung von 2-Phenyl-1,2-propandiol mit Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid und Isovaleriansäureanhydrid in Gegenwart saurer Katalysatoren.

Als erfindungsgemäß zu verwendende 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-carbonsäureester sind z. B. 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-acetat, -propionat, -butyrat und -3-methylbutyrat zu nennen.

- 5 Die erfindungsgemäß zu verwendenden 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-carbonsäureester stellen wertvolle Riechstoffe mit kräftigen blumigen Geruchsnoten dar. Ein besonderer Vorteil ist ihre sehr gute Kombinationsfähigkeit zu interessanten Geruchsnuancen.
- 10 Die erfindungsgemäß zu verwendenden 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-carbonsäureester können mit anderen Riechstoffen in den verschiedensten Mengenverhältnissen zu neuen Riechstoffkompositionen gemischt werden. Im allgemeinen wird sich jedoch der Anteil der erfindungsgemäß zu verwen-
- 15 denden 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-carbonsäureester in den Riechstoffkompositionen in den Mengen von 1 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Komposition, bewegen. Derartige Kompositionen können direkt als Parfüm oder zweckmäßigerweise auch zur Parfümierung von Kosmetika
- 20 wie Cremes, Lotionen, Duftwässern, Aerosolen, Toilette-seifen usw. dienen. Sie können aber auch zur Geruchsverbesserung technischer Produkte wie Wasch- und Reinigungsmittel, Desinfektionsmittel, Textilbehandlungsmittel usw. eingesetzt werden.
- 25 Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

B e i s p i e l e

Zunächst wird die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-carbonsäureester beschrieben.

5 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-acetat

Zu 15,2 g (0,1 Mol) 2-Phenyl-1,2-propandiol und 30,6 g (0,3 Mol) Acetanhydrid wurden unter Rühren und Kühlung ein bis zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugegeben. Die Temperatur der Reaktionslösung stieg durch das Einsetzen der stark exothermen Reaktion auf 85° C. Es wurde anschließend 2 Stunden bei 125° C nachgerührt. Überschüssiges Acetanhydrid und gebildete Essigsäure wurden abdestilliert, die Reaktionsmischung mit 20 %iger Natriumcarbonatlösung neutralisiert und mit Ether extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels wurde im Vakuum destilliert. Es wurden 12,7 g (86 % der Theorie) an 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-acetat vom Kp. 94-96° C/2,7 mbar und Brechungsindex $n_D^{20} = 1,5324$ erhalten. Das Produkt besitzt einen süßen, blumigen Duft nach Flieder, Hyazinthe und reifem Getreide.

2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-propionat

Die Herstellung erfolgte völlig analog dem Acetat und ergab ein Produkt vom Kp. 129 - 131° C/4 mbar und einem Brechungsindex $n_D^{20} = 1,5211$. Der Geruch ist dem des 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-acetats sehr ähnlich.

2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-butytrat

Auch diese Herstellung erfolgte völlig analog aus 2-Phenyl-1,2-propandiol und Buttersäureanhydrid und lieferte ein Produkt vom Kp 78-80°C/0,01 mbar, und einem
5 Brechungsindex $n_D^{20} = 1,5193$. Der Geruch ist dem des 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-acetats ähnlich, jedoch herber.

Nachfolgend wird noch ein Kompositionsbeispiel angeführt:

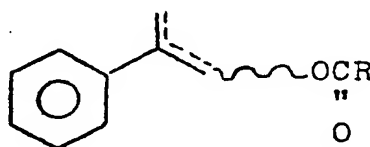
Hyazinthe-Komplex

	2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-acetat	150	Gewichtsteile
10	Phenylethylalkohol	200	"
	Benzylsalicylat	200	"
	Hydroxycitronellal	120	"
	Linalool	100	"
	α -Hexylzimtaldehyd	60	"
15	Phenylacetaldehyd-dimethylacetal	50	"
	Geraniol natürlich	30	"
	Ylang-Ylang-Öl	30	"
	Phenylethylacetat	20	"
	Galbanum Res. synth.	20	"
20	Cyclamenaldehyd	10	"
	Styrallylacetat	10	"
		<hr/> 1.000 Gewichtsteile	

"Verwendung von 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-carbonsäureestern als Riechstoffe, deren Herstellung sowie diese enthaltende Riechstoffkompositionen"

Patentansprüche

- 5 1. Verwendung von 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-carbonsäureestern der allgemeinen Formel



in der R eine Alkylkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, als Riechstoffe,

- 10 2. Verwendung von 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-carbonsäureestern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der genannten allgemeinen Formel R einen Methylrest darstellt.
- 15 3. Riechstoffkompositionen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-carbonsäureestern nach Anspruch 1 und 2.
- 20 4. Riechstoffkompositionen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie die 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-carbonsäureester in einer Menge von 1 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Komposition, enthalten.

5. Verfahren zur Herstellung der gemäß Ansprüche 1 - 4 einzusetzenden 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-carbonsäure-ester, dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Phenyl-1,2-propandiol mit einem Überschuß eines Carbonsäureanhydrids der Formel $(RCO)_2O$, in der R eine Alkylkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, in Gegenwart eines sauren Katalysators bei einer Temperatur von ca. 60 - 125° C umsetzt und das Reaktionsgemisch in üblicher Weise aufarbeitet.

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 81101199.8

22 Anmeldetag: 20.02.81

51 Int. Cl.²: **C 11 B 9/00**
// C07C69/00, A61K7/46

30 Priorität: 27.02.80 DE 3007232

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.09.81
Patentblatt 81/36

84 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU
NL SE

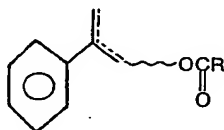
68 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 03.02.82 Patentblatt 82/5

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,**
-Patentabteilung- Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf 1 (DE)

72 Erfinder: **Upadek, Horst, Dr., Kempenweg 18 a,**
D-4006 Erkrath 2 (DE)
Erfinder: **Conrad, Jens, Dr., Dürerweg 15, D-4010 Hilden**
(DE)
Erfinder: **Bruns, Klaus, Dr., Notburgaweg 6,**
D-4150 Krefeld-Traar (DE)

54 Verwendung von 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-carbonsäureestern als Riechstoffe, deren Herstellung sowie diese enthaltende Riechstoffkompositionen.

57 Verwendung von 2-Phenyl-1(2)-propen-1-yl-carbonsäureestern der allgemeinen Formel



EP 0 035 183 A3 in der R eine Alkylkette mit 1-4 C-Atomen darstellt, als Riechstoffe, diese enthaltende Riechstoffkompositionen und Herstellung der Verbindungen durch Umsetzung von 2-Phenyl-1,2-propandiol mit einem Überschuß eines entsprechenden Carbonsäureanhydrids in Gegenwart eines sauren Katalysators bei einer Temperatur von etwa 60 bis 125 °C.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0035183
Nummer der Anmeldung
EP 81 10 1199

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
DX	<p>CHEMISCHE BERICHTE, Band 43, 1910, Seiten 2175-2185 A. WOHL UND E. BERTHOLD: "Über die Darstellung der aromatischen Alkohole und ihrer Acetate"</p> <p>* Seite 2175, 1^o-2^o. Reihe; Seite 2183, III. 1; Seite 2184; Seite 2185, IV. 1 und 2 *</p> <p>--</p>	1-5	<p>C 11 B 9/00// C 07 C 69/00 A 61 K 7/46</p>
	<p><u>FR - A - 2 202 885 (L. GIVAUDAN)</u></p> <p>* Seite 10, Beispiel 7; Seite 9, Beispiel 6 *</p> <p>--</p>	1-4	<p>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)</p>
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, Band 91, Nr. 22, November 1979, Seite 379, Nr. 181263k Columbus, Ohio, U.S.A. A.I. BIBICHEVA et al.: "Similarity of the odor of ketones and acetates structurally related to them"</p> <p>& MASLO-ZHIR. PROM-st. 1979, (7), 29-31</p> <p>* Zusammenfassung *</p> <p>----</p>	1-4	<p>C 11 B 9/00 C 07 C 69/00</p>
			<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
<p>X Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	05-11-1981	VAN MOER	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.